

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-181062

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/033
G03F 7/027
// C08F 18/08

(21)Application number : 10-362301

(71)Applicant : TOYO GOSEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 21.12.1998

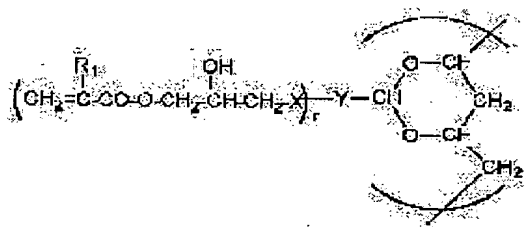
(72)Inventor : UTSUNOMIYA SHIN
TAKANO KAZUHIRO
SAKAI NOBUSHI
TOCHISAWA TETSUAKI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain a photosensitive resin having wide aptitude and superior preservation stability and high sensitivity and high resolution.

SOLUTION: This photosensitive resin is a photopolymerizable type resin, having a polyvinyl acetate saponified product as a main structural chain comprising the structural units each represented by general formula I. The photosensitive resin composition is prepared by using this photosensitive resin.

R₁-Me, II

n=1, 2



m: 0~10までの整数

Y=芳香族基または脂肪族基

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-181062
(P2000-181062A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	2 H 0 2 5
7/027	5 0 2	7/027	4 J 1 0 0
// C 0 8 F 18/08		C 0 8 F 18/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-362301

(22) 出願日 平成10年12月21日 (1998.12.21)

(71) 出願人 000222691

東洋合成工業株式会社
千葉県市川市上妙典1603番地

(72) 発明者 宇都宮 伸

千葉県印旛郡印旛村萩原3805 東洋合成工業株式会社感光材研究所内

(72) 発明者 高野 和浩

千葉県印旛郡印旛村萩原3805 東洋合成工業株式会社感光材研究所内

(74) 代理人 100101236

弁理士 栗原 浩之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂及び感光性樹脂組成物

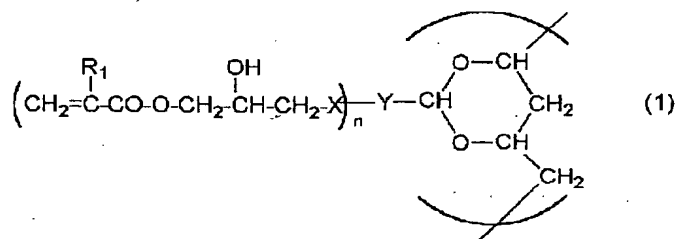
(57) 【要約】

【課題】 広い適応性を持ち、保存安定性に優れ、かつ高感度、高解像度の感光性樹脂を容易に提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) に示される構成単位を

含有する、ポリ酢酸ビニル酸化物を主骨格として光重合型感光性樹脂とし、また、これを用いて感光性樹脂組成物を調製する。

【化1】



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{H}$

$n = 1, 2$

$\text{X} = -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_m-$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-$

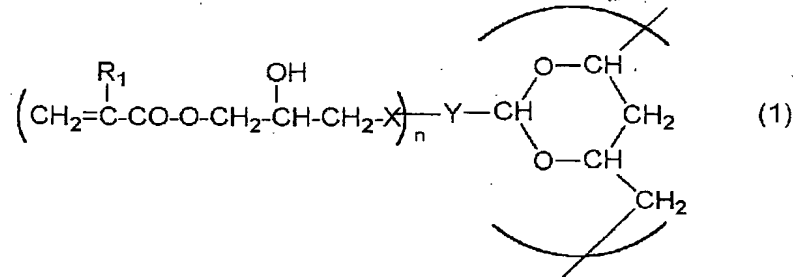
$m = 0 \sim 6$ までの整数

$\text{Y} = \text{芳香族環または単結合}$

【特許請求の範囲】

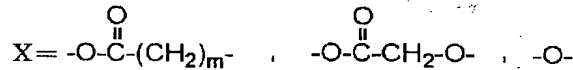
【請求項 1】 一般式 (1) に示される構成単位を含有するポリ酢酸ビニル酸化物を主骨格とすることを特徴とする感光性樹脂。

【化 1】



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{H}$

$n = 1, 2$

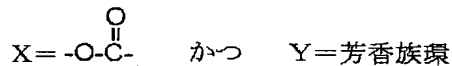


$m = 0 \sim 6$ までの整数

$\text{Y} = \text{芳香族環}$ または 単結合

【請求項 2】 請求項 1 において、X および Y が下記で示されることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 2】

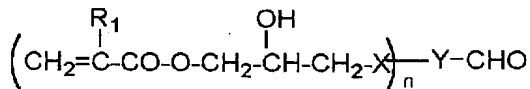


【請求項 3】 請求項 1 又は 2 の感光性樹脂を成分とすることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 3 において、さらに、重合開始剤および光増感剤から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

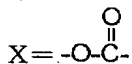
【請求項 5】 下記一般式に示されることを特徴とする化合物。

【化 3】



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{H}$

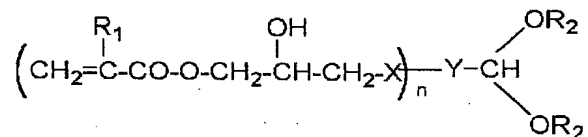
$n = 1, 2$



$\text{Y} = \text{芳香族環}$

【請求項 6】 下記一般式に示されることを特徴とする化合物。

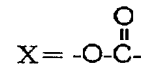
【化 4】



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{H}$

$\text{R}_2 = \text{アルキル基}$

$n = 1, 2$



$\text{Y} = \text{芳香族環}$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリ酢酸ビニル酸化物系感光性樹脂および感光性樹脂組成物に関して、特に水性現像液で現像可能で、良好なパターンニング性を有する、新規な感光性樹脂および感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリ酢酸ビニル酸化物を用いた感光性樹脂は、さまざまな分野で多種多様なものが開発、利用されている。一例を挙げるならば、エレクトロニクス分野では、CRT の蛍光体パターンニングやシャドウマスクに重クロム酸化合物を添加した感光性樹脂が、印刷用途ではスクリーン製版にジアゾ系化合物を混合もしくは結合した感光性樹脂が使用されている。

【0003】 近年、高感度、高解像度、高強度の感光性樹脂として、高分子主鎖にビニル性不飽和結合フラグメントをペンダントさせた、いわゆる重合型感光性樹脂が注目されているが、ポリ酢酸ビニル酸化物を主鎖とし、

特にフォトレジストとしてパターン形成を目的とするものは実用例が少ない。

【0004】例えば、特開平8-152714号公報には、ポリ酢酸ビニル酸化物にN-メチル(メタ)アクリルアミドを縮合反応させたものが開示され、国際特許WO9733202号公報には、アルデヒド基を持った(メタ)アクリル酸エステル化合物をアセタール反応で結合させたものが開示されている。また、特開平9-134010号公報には、部分酸化ポリ酢酸ビニルと重合性モノマーを組み合わせた感光性組成物が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述した例で、重クロム酸化合物を用いたものは現像液の処理等、環境に悪影響を与える可能性がある。また、ジアゾ系感光性樹脂は化学的な安定性が比較的低く、保存安定性に問題がある。加えて感度、解像度が不十分であり、実用範囲が限定されている。

【0006】一方、重合型感光性樹脂は重金属の問題がなく、保存安定性も良好であるが、特開平8-1527

14号公報に開示されたものは、単独では感度が低く、塗膜強度も不十分である。国際特許WO9733202号公報に開示されたものは、実施例に示された合成法が複雑であり、特開平9-134010号公報に開示された組成物は、ポリ酢酸ビニル酸化物の酸化度が限定されており、感度も十分とは言えず、いずれも実用範囲が限定される。

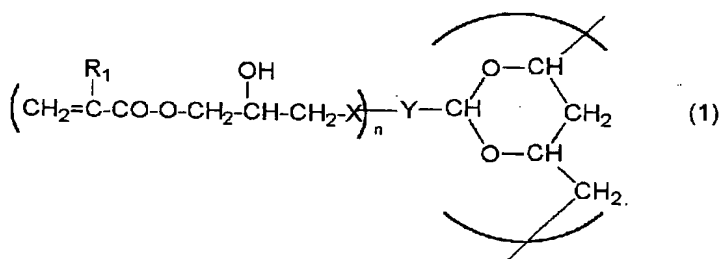
【0007】本発明はこのような事情に鑑み、広い適応性を持ち、保存安定性に優れ、かつ高感度、高解像度の感光性樹脂を容易に提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述した課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)に示される構成単位を含有する、ポリ酢酸ビニル酸化物を主骨格とする光重合型感光性樹脂が高感度、高解像度であり、硬化物強度も高く、かつ容易に合成できるものであることを知見し、本発明に至った。

【0009】

【化5】



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{H}$

$n = 1, 2$

$\text{X} = -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_m-, -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-, -\text{O}-$

$m = 0 \sim 6$ までの整数

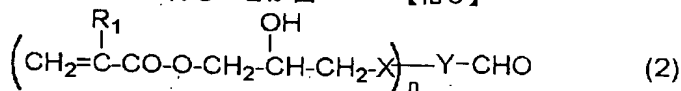
$\text{Y} = \text{芳香族環または単結合}$

【0010】かかる一般式(1)の感光性樹脂は、下記一般式(2)または(3)に示される化合物をポリ酢酸ビニル酸化物にアセタール化させることで得ることが出

来る。

【0011】

【化6】



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{H}$

$n = 1, 2$

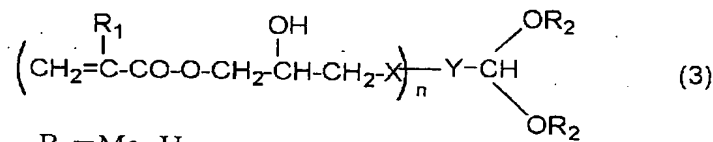
$\text{X} = -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_m-, -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-, -\text{O}-$

$m = 0 \sim 6$ までの整数

$\text{Y} = \text{芳香族環または単結合}$

【化7】

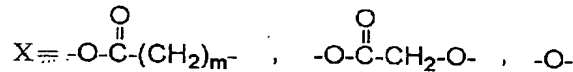
【0012】



$\text{R}_1 = \text{Me}, \text{H}$

$\text{R}_2 = \text{アルキル基}$

$n = 1, 2$



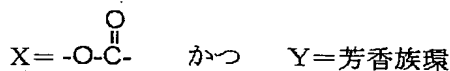
$m = 0 \sim 6$ までの整数

$\text{Y} = \text{芳香族環または単結合}$

【0013】ここで、好適には、XおよびYが下記で示されるものを用いるのが好ましい。

【0014】

【化8】



【0015】また、このようにXおよびYが限定されたアルデヒドおよびアセタール化合物、これ自体新規であり、他の用途への利用も考えられる。

【0016】ここで、本発明に用いることができるポリ酢酸ビニル酸化物は、特に制限はないが、重合度は200～5000、より好ましくは300～3000の範囲が好ましい。重合度が200より小さい場合、十分な塗膜強度が得られず、5000より大きい場合、現像性が低下することに加え、溶液粘度が高くなり過ぎ、塗布性が低下するからである。

【0017】酸化度は60%以上、より好ましくは70～90%のものが好適である。酸化度が60%未満では十分な現像性が得られない。

【0018】上記ポリ酢酸ビニル酸化物には、現像性調節、レジスト物性向上の目的で他のビニルモノマーを共重合したもの、親水性基変性、親油性基変性、末端変性、カチオン変性、アニオン変性等、変性ポリ酢酸ビニル酸化物も適用可能である。

【0019】一般式(2)および(3)の化合物は、グリシジル(メタ)アクリレートとアルデヒド基を持つカルボン酸化合物の付加反応、グリシジル(メタ)アクリレートとアルデヒド基を持つフェノール類の付加反応、または、特開昭60-222442号公報に記載された公知の反応で得ることが出来る。

【0020】また、一般式(1)の感光性樹脂は、アルデヒド基を持つカルボン酸化合物、アルデヒド基を持つフェノール類またはそれらのアセタール化合物をポリ酢酸ビニル酸化物にアセタール化し、そのカルボン酸基、フェノール性水酸基にグリシジル(メタ)アクリレートを付加させることでも合成可能である。

【0021】一般式(2)および(3)で示される化合

物をポリ酢酸ビニル酸化物にアセタール化する反応は、通常、溶液中で熱、または酸触媒もしくはその併用で行われる。溶液を構成する溶媒は特に制限はないが、ポリ酢酸ビニル酸化物が溶解する組成が好ましい。一例として、水；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類；ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。この中で水が安全で好ましいが、作業上、高沸点溶剤が必要な場合、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、N-メチルピロリドンを水と混合、もしくは単独で使用するが好ましい。

【0022】反応に使用する酸触媒に制限はないが、一例として、硫酸、リン酸、硝酸、過塩素酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、こは

く酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等の有機カルボン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸が挙げられる。

【0023】反応後、これらの酸は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、有機アミン等のアルカリ化合物もしくはその溶液中で中和するか、あるいは塩基性イオン交換樹脂を用いて取り除くことが好ましい。

【0024】反応温度はペンダントする化合物の種類、および酸触媒の種類、濃度に大きく依存するが、通常、室温から100℃の範囲が好適に用いられる。

【0025】一般式(2)、(3)で示される化合物をポリ酢酸ビニル酸化物にアセタール化する反応に際して、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ベンズアルデヒドスルホン酸又はその塩、ベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸又はその塩などのアルデヒド類もしくはこれらのアセタール化合物を同時に反応させることも出来る。

【0026】ポリ酢酸ビニル酸化物に対する一般式(2)および(3)の化合物の導入率は、化合物の種類で異なるが、酢酸ビニル単量体ユニットに対し0.5~20mol%の範囲が好ましく、より好ましくは1から10mol%である。導入率が多すぎれば現像性の低下をもたらし、低すぎれば十分な感度が得られず、塗膜強度も低下する。

【0027】このように合成された感光性樹脂を用いて本発明の感光性樹脂組成物を構成する場合、光架橋反応を促進させる目的で、光重合開始剤、光増感剤を混合することが望ましい。これらの化合物は溶剤に溶解、もしくは分散した状態で感光性樹脂に混合するか、感光性樹脂に対し化学的に結合させてもよい。

【0028】適用される光重合開始剤、光増感剤に特に制限はないが、一例として、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N,N-ジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類、アセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、2,4,6-トリハロメチルトリアジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-

ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体類、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノ、9,10-フェナンスレンキノ、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等ベンゾイン類、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、ビスアシルフォスフィンオキサイド、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0029】これらの開始剤に加え、促進剤等を添加することも出来る。これらの例として、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0030】また、本発明の感光性樹脂組成物には、感度、コントラストの増加、硬化物物性向上の目的で、重合性モノマーを添加することが出来る。一例として、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、

ビスフェノールAポリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジメタクリレート、多価カルボン酸（無水フタル酸等）と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（ β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート等）とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル（アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等）などが挙げられる。

【0031】本発明の感光性樹脂組成物には、他の成分として、重合禁止剤、可塑剤、顔料、染料、消泡剤、カップリング剤等、従来公知のものを必要に応じて配合できる。

【0032】現像方法は、スプレー式、パドル式、浸漬式等、いずれも可能であるが、残渣の少ないスプレー式が好ましい。必要に応じて、超音波等を照射することもできる。

【0033】現像液は中性の水が好ましいが、弱酸性、弱アルカリ性であってもよい。現像性補助の目的で有機溶剤、界面活性剤、消泡剤等を添加することも可能である。

【0034】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、この感光性樹脂を用いて構成される感光性樹脂組成物の種類、使用目的によって異なるため、あくまで例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

【0035】（実施例1）グリシジルメタクリレート56g、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド48g、ピリジン2g、およびN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩（和光純薬製品、商品名Q-130

0）1gを反応容器に入れ、80℃の湯浴中で5時間攪拌した。グリシジルメタクリレートの反応率が99%で、純度80%の p -（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）ベンズアルデヒドが得られた。

【0036】次に、重合度500、酸化率88%のポリ酢酸ビニル酸化物（日本合成工業製品 商品名EG-05）45gを精製水225gに分散させた後、80℃まで昇温して溶解させた。この溶液にリン酸4.5g、上記反応で得られた純度80%の p -（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）ベンズアルデヒド12gを加え、80℃で6時間攪拌した。得られた透明な粘調性溶液を室温まで冷却した後、塩基性イオン交換樹脂（三菱化学製品 ダイイオンWA20）30gを加え1時間攪拌した。 pH が中性であることを確認した後、400メッシュの紗を用いてイオン交換樹脂を濾別、透明な粘調性樹脂溶液を得た。

【0037】この溶液に光重合開始剤として、2'-（3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ）-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン メソクロライド（日本化薬製品 カヤキュアQTX）を溶液中の樹脂分に対し2重量%添加し感光性組成物を得た。

【0038】この感光性組成物をブレードコーターで、ガラス基板上に全面塗布、80℃のクリーンオーブンで30分間乾燥した後、室温まで冷却、所定のパターンを備えたマスクを介し、照度5.0mW/cm²の超高圧水銀灯で50mJ/cm²の紫外線を照射した。続いてイオン交換水で30秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は10 μ m、解像度は4 μ mであり、感度はウグラストップタブレットで10段であった。

【0039】（実施例2～6）ポリ酢酸ビニルの重合度、酸化度を表1に示すものに代え、実施例1と同様に、 p -（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）ベンズアルデヒドと反応を行い、得られた樹脂溶液に対し同様に光重合開始剤を添加、同様の操作を行い、それぞれ目的のパターンを得た。

【0040】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
酸化度	99%	88%	88%	88%	80%	73%
重合度	1800	2300	1700	1200	1700	500
商品名	NH-18	GH-23	GH-17	GH-14L	KH-17	KP-06
樹脂重量	45g	45g	45g	45g	45g	45g
精製水重量	600g	600g	500g	400g	400g	225g
p -（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）ベンズアルデヒド	8g	8g	8g	10g	10g	10g
膜厚	4 μ m	4 μ m	5 μ m	6 μ m	6 μ m	10 μ m
解像度	10 μ m	12 μ m	10 μ m	8 μ m	8 μ m	4 μ m
ステップ段数	11	12	11	10	8	10

【0041】（実施例7）グリシジルメタクリレート1

1.37gとテレフタル酸アルデヒド12.01g、ピリジン0.48

g、及びp-メトキシフェノール0.06gを反応容器に入れ、70℃の湯浴中で16時間攪拌したところ、グリシジルメタクリレートが99%で、純度82%の(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-4-ホルミルベンゾエートが得られた。次に重合度500、鹼化率100%のポリ酢酸ビニル鹼化物(日本合成工業製品:商品名NL-05)20gを精製水80gに分散させた後、80℃まで昇温して溶解させた。この溶液にプロピレングリコール40g、リン酸1.2g、N-ニトロソ-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩(和光純薬製品:商品名Q-1300)、及び上記反応で得られた純度82%の(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-4-ホルミルベンゾエート5gを加え50℃で、4時間攪拌した。得られた透明な粘調性溶液を室温まで冷却した後、塩基性イオン交換樹脂(三菱化学製品:商品名ダイヤイオンWA20)18gを加え1時間攪拌した。pHが中性であることを確認した後、400メッシュの紗を用いてイオン交換樹脂を濾別し、透明な粘調性樹脂溶液を得た。この溶液に光重合開始剤として、アントラキノ-2,6-ジスルホン酸二ナトリウム塩を溶液中の樹脂分に対し、4重量%添加し、感光性組成物を

を得た。この感光性組成物をスピンコーターで、ガラス基板上に全面塗布、60℃のクリーンオーブンで10分間乾燥した後、室温まで冷却、所定のパターンを備えたマスクを介し、照度5.0mW/cm²の超高圧水銀灯で200mJ/cm²の紫外線を照射した。続いてイオン交換水で60秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は5μm、解像度は8μmであり、感度はウグラストップタレットで7段であった。

【0042】(実施例8)ポリ酢酸ビニルの重合度を500、鹼化度を88%(日本合成工業製品:商品名EG-05)にしたものに代え、実施例7と同様、(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-4-ホルミルベンゾエートと反応を行い、得られた樹脂溶液に対し同様に光重合開始剤を添加、同様の操作を行い、膜厚は5μm、解像度は8μm、感度がウグラストップタレットで6段のパターンを得た。

【0043】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の感光性樹脂および感光性樹脂組成物は、新規かつ高感度、高解像度で有用なものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 坂井 信支
千葉県印旛郡印旛村萩原3805 東洋合成工業株式会社感光材研究所内
- (72)発明者 柄澤 哲明
千葉県印旛郡印旛村萩原3805 東洋合成工業株式会社感光材研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AB06 AB17
AC01 AD01 BC14 BC56 BC83
BJ10 CA01 CA20 CA27 CA28
CA35 FA03 FA17
4J100 AG04P BC59H HA09 HA62
HC01